Publication spéciale canadienne des sciences halieutiques et aquatiques 78

Détermination des concentrations d'isotopes des familles de l'uranium et du thorium et de ^{137}Cs dans des échantillons aquatiques et terrestres

P. Wilkinson

Pêches et Océans Fisheries and Oceans

Canada

Publication spéciale canadienne des sciences halieutiques et aquatiques 78

(Traduction de l'anglais par G. Gagnon de la publication spéciale de P. Wilkinson intitulée « *The Determination of Environmental Levels of Uranium and Thorium Series Isotopes and ^{137}Cs in Aquatic and Terrestrial Samples* » publiée en 1985)

Détermination des concentrations d'isotopes des familles de l'uranium et du thorium et de ^{137}Cs dans des échantillons aquatiques et terrestres

P. Wilkinson

Ministère des Pêches et des Océans
Institut des eaux douces
501 University Crescent
Winnipeg (Manitoba) R3T 2N6

MINISTÈRE DES PÊCHES ET DES OCÉANS
Ottawa 1985

Publié par

Pêches et Océans

Direction de l'information et des publications scientifiques

Published by

Fisheries and Oceans

Scientific Information and Publications Branch

Ottawa K1A 0E6

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1985

En vente dans les librairies autorisées, les autres librairies, ou encore, par commande payable à l'avance, au Centre d'édition du gouvernement du Canada, Approvisionnements et Services Canada, Ottawa (Ont.) K1A 0S9.

Les chèques ou mandats-poste, payables en monnaie canadienne, doivent être faits à l'ordre du Receveur général du Canada.

Un exemplaire de cette publication a été déposé, pour référence, dans les bibliothèques partout au Canada.

Canada :	4 $	Nº de cat. Fs 41-31/78F
Autres pays :	4,80 $	ISBN 0-660-91594-4
		ISSN 0706-649X

Prix sujet à changement sans avis préalable
Ottawa

(English edition available)

Directeur et rédacteur en chef : J. Watson, Ph.D.
Coordonnatrice, Production des publications : Joan Kelley
Compositeur : APH (MICOT) Canada Inc.
Imprimeur : T&H Printers Ltd./ltée, Ottawa (Ont.)
Conception graphique : Michael Pidlubny/Peggy Steele Art & Design Ltd.

On devra référer comme suit à cette publication :

Wilkinson, P. 1985. Détermination des concentrations d'isotopes des familles de l'uranium et du thorium et de ^{137}Cs dans des échantillons aquatiques et terrestres. *Publ. spéc. can. sci. halieut. aquat.* 78 : 51 p.

Table des matières

Résumé/Abstract iv

Introduction 1

Principe des méthodes 3

Réactifs 5

Appareils 7

Traceurs radioactifs et étalonnage 11

Prélèvement des échantillons 13

Préparation des échantillons 16

1. Sols et sédiments 16
2. Échantillons biologiques 17
3. Graisse 19
4. Végétation 22
5. Floc de fer 23
6. Papier filtre 24
7. MPA 25
8. Fibres imprégnées de Mn 26

Analyses 27

1. Radium 226 27
2. Polonium 210 31
3. Uranium 238 et 234; thorium 232 et 230; plomb 210 32

Calculs 35

1. Croissance et décroissance radioactives 35
2. Radium 226 36
3. Isotopes de l'uranium 38
4. Isotopes du thorium 39
5. Polonium 210 40
6. Plomb 210 41
7. Césium 137 et thorium 228 42
8. Correction pour le polonium 210 44
9. Erreurs 46

Remerciements 48

Références 49

RÉSUMÉ

Wilkinson, P. 1985. Détermination des concentrations d'isotopes des familles de l'uranium et du thorium et de ^{137}Cs dans des échantillons aquatiques et terrestres. *Publ. spéc. can. sci. halieut. aquat.* 78 : 51 p.

Le présent document expose en détails les méthodes analytiques utilisées à l'Institut des eaux douces pour l'analyse radiochimique d'échantillons aquatiques et terrestres. Il décrit les méthodes de prélèvement d'échantillons, en particulier des échantillons aquatiques. Une section de « calculs » détaillés contient les formules mathématiques utilisées pour déterminer l'activité absolue de chaque isotope analysé.

ABSTRACT

Wilkinson, P. 1985. Détermination des concentrations d'isotopes des familles de l'uranium et du thorium et de ^{137}Cs dans des échantillons aquatiques et terrestres. *Publ. spéc. can. sci. halieut. aquat.* 78 : 51 p.

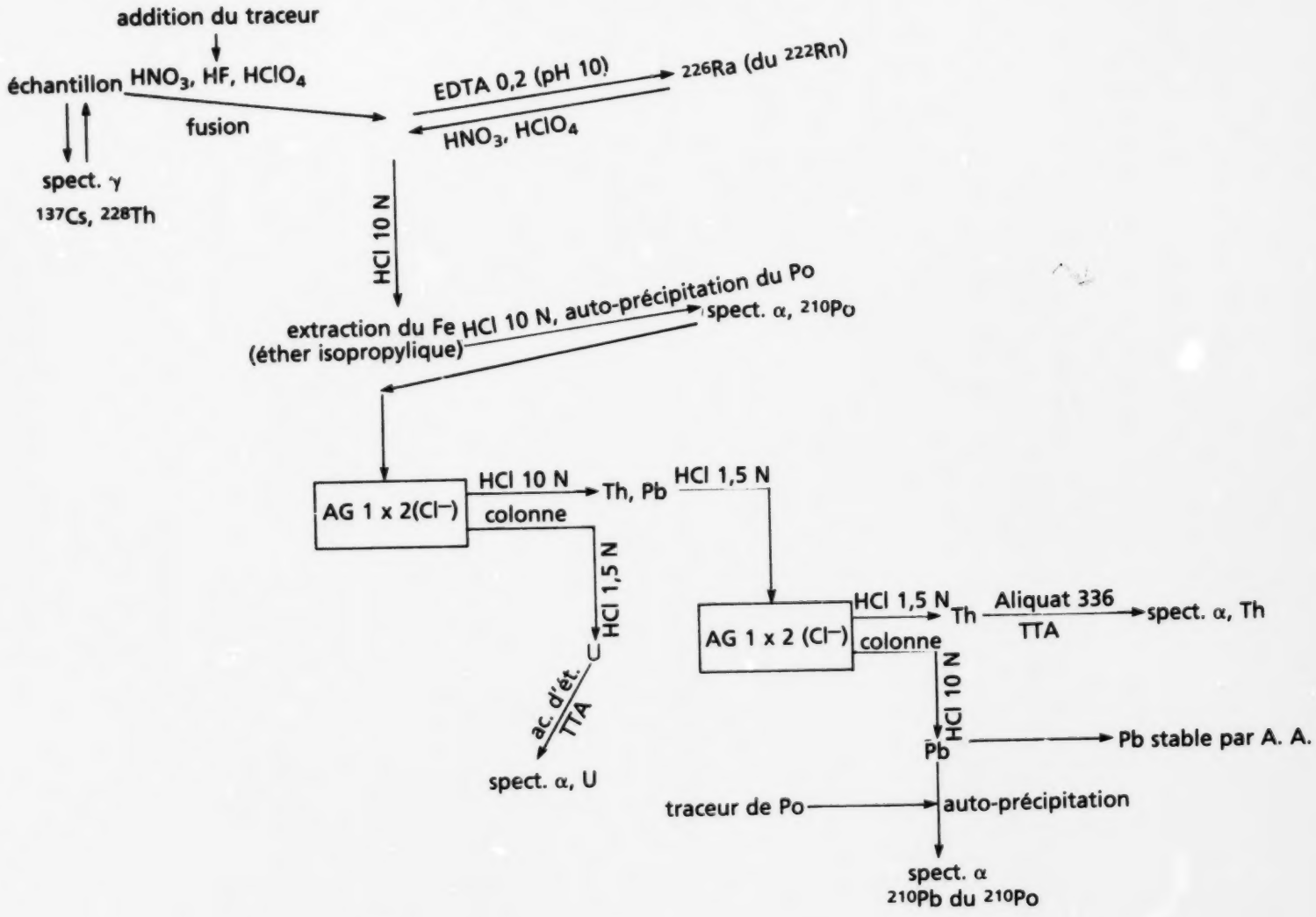
This publication details the analytical methods used at the Freshwater Institute for the radiochemical analysis of aquatic and terrestrial samples. Sample collection methods are described with emphasis on water sampling. A detailed "Calculations" section contains the mathematical formulae used to determine the absolute activity of each isotope analyzed.

INTRODUCTION

L'utilisation et la mesure des radioisotopes dans l'environnement peuvent être un outil puissant en recherche limnologique. Les scientifiques de l'Institut des eaux douces ont utilisé des radioisotopes comme traceurs dans les études limnologiques pour évaluer les vitesses de brassage des lacs (Quay et coll. 1979), la diffusion des gaz (Hesslein et coll. 1979) ainsi que les voies et les vitesses de déplacement des métaux lourds dans des systèmes lacustres complets (Hesslein et coll. 1980; Hesslein et Slavicek 1984). Des programmes de recherche sont aussi menés présentement en vue d'élaborer des modèles des cycles saisonniers des isotopes naturels des familles de l'uranium et du thorium dans des systèmes lacustres d'eau douce et de déterminer les concentrations des nucléides des familles de l'uranium et du thorium dans les chaînes trophiques en eau douce et dans les estuaires. Pour réaliser ces derniers programmes, il faut prélever une grande variété d'échantillons (eau, sols, sédiments, plantes et animaux) et déterminer dans chacun les concentrations d'isotopes émetteurs de rayons alpha et gamma (isotopes d'U et de Th, ^{210}Po, ^{210}Pb et ^{137}Cs). On utilise aussi le plomb 210 et le ^{137}Cs comme outils radiochimiques pour déterminer les vitesses de sédimentation dans les lacs (Robbins 1978; Robbins et Edgington 1975).

Le présent document décrit les méthodes de prélèvement d'échantillons et les méthodes analytiques utilisées à l'Institut des eaux douces pour évaluer les quantités d'isotopes des familles de l'U et du Th et les retombées de ^{137}Cs provenant des essais d'armes nucléaires dans des échantillons aquatiques et terrestres. On suppose que le lecteur connaît les principes de la radiochimie et de la détection des rayonnements. Le lecteur trouvera une excellente introduction aux principes de base de la radiochimie dans un manuel de méthodes radiochimiques préparé par Smithson et coll. (1978), et tout radiochimiste se doit de lire l'ouvrage de Friedlander et coll. (1981).

Fig. 1 SCHÉMA ANALYTIQUE POUR LES ISOTOPES DES FAMILLES DE L'U ET DU Th



PRINCIPE DES MÉTHODES

La figure 1 montre l'ordre d'exécution de l'analyse séquentielle. Avant d'effectuer une digestion dans l'acide, on effectue un comptage de l'échantillon à l'aide d'un détecteur au germanium-lithium (Ge(Li)) afin d'obtenir un spectre d'énergie gamma. On détermine l'activité du ^{137}Cs et du ^{228}Th en comparant le nombre de coups obtenu pour les raies de 662 keV et de 239 keV du ^{137m}Ba et du ^{212}Pb respectivement avec celui obtenu dans le comptage d'un échantillon du *National Bureau of Standards* (NBS) certifié pour le ^{137}Cs et le ^{228}Th et ayant la même forme géométrique.

L'étape suivante est la décomposition de composés organiques et inorganiques réfractaires par calcination à 400 °C ou par digestion dans des acides forts, ou les deux. On soumet aussi les échantillons de sédiments et de sols à une fusion au pyrosulfate à basse température (Sill et Willis 1977) afin de décomposer davantage les composés réfractaires, particulièrement les composés trivalents et tétravalents. De plus, on ajoute des traceurs isotopiques d'activité connue afin de déterminer le rendement et l'activité absolue des isotopes à mesurer. On ajoute les traceurs le plus tôt possible à l'étape de décomposition afin qu'ils forment un mélange homogène avec les isotopes de l'échantillon. Étant donné qu'il n'existe pas de traceur isotopique pour le ^{210}Pb, on utilise du plomb stable.

On détermine la concentration du radium en mesurant l'activité de son produit de filiation gazeux, le ^{222}Rn, lorsqu'on connaît les conditions d'équilibre entre les deux. Broecker (1965) et Mathieu (1977) ont été les premiers à décrire la méthode particulière utilisée dans le cas présent pour séparer et isoler le ^{222}Rn. L'analyse est effectuée dans du EDTA 0,15 M à pH $\approx$ 10,0 pour que le ^{226}Ra reste en solution et ne soit pas précipité sous forme de sulfate ni coprécipité avec d'autres cations. Certains échantillons, lorsqu'ils sont dissous dans du HCl 8 N, présentent une diminution apparente d'activité du ^{226}Ra lorsque des dégazages répétés du ^{222}Rn sont effectués sur le même échantillon pendant une période de plusieurs semaines. On n'a pas observé cet effet dans le cas des échantillons prélevés sur des fibres acryliques imprégnées de manganèse qui ont été analysées après extraction dans du HCl 6 N.

On détermine l'activité absolue des isotopes d'uranium et de thorium et du ^{210}Po à partir du spectre d'énergie alpha enregistré par un détecteur à barrière de surface de silicium, en comparant l'intégrale du pic de l'isotope avec celle du pic du traceur isotopique d'activité connue. Le disque de comptage du polonium est préparé par précipitation spontanée du polonium sur un disque d'argent (Figgins 1961; Flynn 1968) dans du HCl 10 N à 80 °C. Étant donné que l'ion ferrique nuit à la migration du polonium, on extrait ce dernier avec de l'éther isopropylique (Nielson 1960) avant l'auto-précipitation. L'uranium, le thorium et le plomb sont séparés sous forme de chlorure sur une résine échangeuse d'anions à forte basicité (Rieman et Walton 1970). L'uranium est fortement absorbé sur la colonne dans du HCl 10 N, le plomb est absorbé dans du HCl 1,5 N et le thorium n'est pas absorbé quelle que soit la normalité du HCl. Par un réglage approprié de la concentration de l'acide, on réalise la séparation de façon séquentielle en utilisant la même colonne. Le thorium subit une purification plus poussée par extraction avec l'Aliquat 336 dans une solution de nitrate d'aluminium acide (Sill et coll. 1974) et par épuration dans du HCl 10 N. L'uranium est purifié par extraction avec de l'acétate d'éthyle dans une solution de nitrate, puis par une deuxième extraction avec de l'eau (Gindler 1962). Les disques de comptage de l'uranium et du thorium sont préparés par extraction de chacun de ces éléments avec de la TTA (thénoyltrifluoroacétone) 0,2 M dans des solutions aqueuses de pH 4 et pH 2 respectivement et par évaporation de la TTA sur des disques en acier inoxydable. Étant donné que le polonium est fortement absorbé sur la colonne échangeuse d'ions à toutes les concentrations de HCl, le plomb séparé est exempt de polonium. On détermine le rendement en plomb par absorption atomique. On détermine l'activité du ^{210}Pb en dosant, dans la fraction de plomb, le ^{210}Po qui est engendré pendant une période de temps connue.

RÉACTIFS

1. Prélèvement d'eau

Acides : HCl conc. de qualité réactif de l'A.C.S.

Bases : NaOH 10 N

MPA : Molybdophosphate d'ammonium (BioRad, Mississauga, Ont.)

Solution de chlorure ferrique : 75 % m/m (Fisher Sci. nº SO-F-102)

Fibres acryliques imprégnées de manganèse : Chauffer la fibre acrylique (Acrilan de Monsanto, 3,0 deniers, type B-16) dans un volume de $KMnO_4$ 0,5 M pendant 10 min. à 75 °C. Retirer la fibre et bien laver avec de l'H_2O (d).

2. Analyses

(i) Acides (H_2SO_4, HNO_3, HCl conc. de qualité réactif de l'A.C.S., HF (48 %), $HClO_4$ (70-72 %)

(ii) NaOH 10 N : Ajouter lentement 400 g de NaOH à 500 mL d'H_2O (d) en agitant vigoureusement.

HCl 1,5 N : Ajouter 125 mL d'HCl conc. à 875 mL d'H_2O (d)

HCl 10 N : Ajouter 833 mL d'HCl conc. à 167 mL d'H_2O (d)

HNO_3 8 N : Ajouter 500 mL d'HNO_3 conc. à 500 mL d'H_2O (d)

HNO_3 4 N : Ajouter 250 mL d'HNO_3 conc. à 750 mL d'H_2O (d) dans un bécher en plastique de 2 L. Laisser refroidir et diluer à environ 1 L. Conserver dans une bouteille en polypropylène.

(iii) TTA (thénoyltrifluoroacétone) : Dissoudre 5,6 g de TTA dans 100 mL de benzène.

(iv) EDTA 0,15 M : Dissoudre 30 g de NaOH dans ≈300 mL d'H_2O (d) dans un bécher de 2 L. Ajouter 56 g d'EDTA et agiter jusqu'à dissolution. Diluer à 1 L et ajuster le pH à 10 avec du NaOH 10 N.

(v) Aliquat 336 : (General Mills Inc., Kankakee, Ill.): Dissoudre 300 mL d'Aliquat 336 dans 700 mL de xylènes dans une ampoule à décanter de 2 L. Laver deux fois avec de l'HNO_3 4 N et deux fois avec de l'H_2O (d). Rejeter les eaux de lavage et conserver la phase organique dans une bouteille à réactif en verre de 1 L.

(vi) Nitrate d'aluminium (2,2 M) : (pour la séparation du Th) Dissoudre 825 g d'$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ dans 450 mL d'H_2O (d) tiède. Ajouter 85 mL d'HNO_3, laisser refroidir et filtrer sur un filtre de fibres de verre.

(vii) Nitrate d'aluminium (2 M) : (pour la séparation de l'U) Dissoudre 187,6 g d'$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ dans 150 mL d'H_2O (d). Diluer à 250 mL.

(viii) Solution de lavage à l'acide chromique : Ajouter 140 g de $K_2Cr_2O_7$ dans une bouteille de 9 lb d'H_2SO_4 conc. Inverser plusieurs fois pour mélanger. Ne pas jeter le $K_2Cr_2O_7$ solide non dissous.

(ix) Résine échangeuse d'ions : Bio-Rad, AG 1x2, 100-200 mailles, forme Cl^-.

APPAREILS

1. Prélèvement d'eau

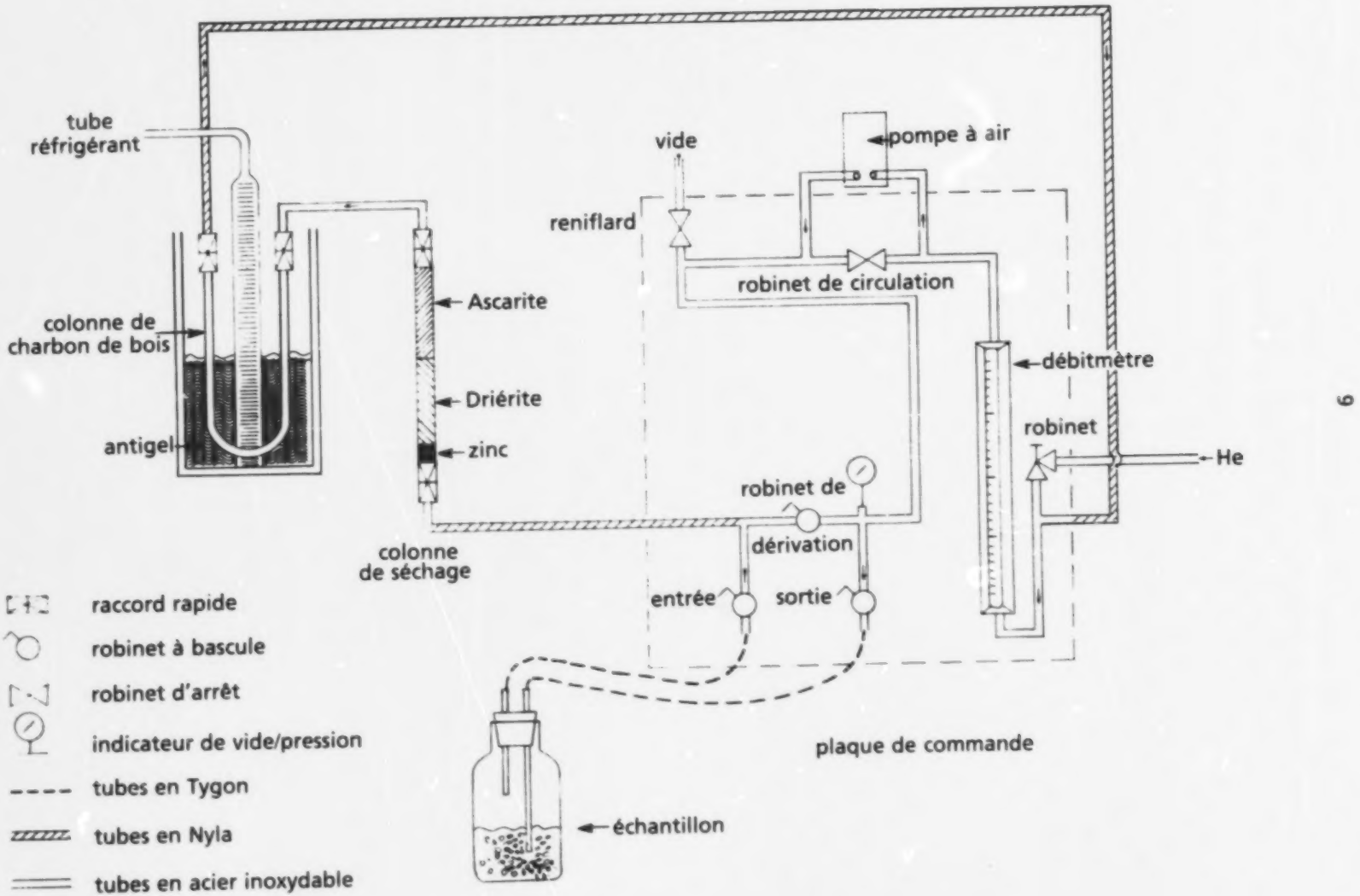
1) Récipient pour l'échantillon :	Deldrum d'une capacité de 60 L (Container Corp. of America, Wilmington, DE)
2) Pompe à eau :	Monarch PBGF-6, résistant à la corrosion, à auto-amorçage, pompe pour moteur à essence ou pompe équivalente.
3) Accessoires de pompe :	Boyau d'arrosage en caoutchouc de 13 mm de diam.; tuyau d'aspirateur de piscine, de 38 mm de diam.; colliers et raccords appropriés.
4) Dispositif de filtration :	(1) Porte-filtre Millipore, en PVC, de 142 mm (nº de cat. 4440 142 00) et filtres MF-Millipore de 142 mm.
ou	(2) Système à cassette Millipore Pelicon (nº de cat. XX42 ASY 60) et cassette filtrante (nº de cat. HVLP 000CS)
5) Baril de 210 L :	≈57 cm de diam. x 85 cm de hauteur avec une extrémité ouverte
6) Garniture en plastique pour baril :	Winliner (Hedwin Corp. N.Y., NY) (0,1 mm d'épaisseur x 94 cm de diam. x 142 cm de longueur)
7) Agitateur :	Aviron
8) Siphon :	Tubes de cuivre et de Tygon de diverses longueurs, 13 mm et 6,4 mm de diam.
9) Récipients cubiques « cubitainers » :	Capacité de 4 L (Hedwin Corp. N.Y., NY)
10) Papiers indicateurs de pH :	« Color pHast » (Sargent-Welch nº S-65271)

2. Analyses

1. Béchers: Téflon (FEP) et verre, diverses tailles (50-4000 mL)
2. Erlenmeyers: Verres, diverses tailles (125-250 mL)

3. Verres de montre en verre: (50-150 mm de diam.)
4. Plaques de céramique et d'amiante (15 cm x 15 cm)
5. Plaque chauffante et agitateurs
6. Appareil de distillation pour distiller l'éther et digérer la graisse
7. Hottes de laboratoire : Pour acide perchlorique et garnies d'acier inoxydable, les deux types avec dispositif de lavage à venturi
8. Ampoules à décanter (250 et 500 mL)
9. Colonnes échangeuses d'ions (35 cm x 2,5 cm)
10. Vibro-Graver (Fisher Sci. nº 13-389-10)
11. Appareil de filtration (Millipore, XX10 047 00)
12. Pipettes d'Eppendorf (50-1000 µL)
13. Éprouvettes graduées (50-1000 mL)
14. Éprouvettes et pipettes jetables
15. Balance de précision
16. Disques de comptage : Argent (Johnson Matthey Ltd., Toronto) et acier inoxydable (Metallic Valve Co. Ltd., Birkenhead, R.-U.)
17. Boîtes de Pétri en plastique, jetables (Falcon, 50 mm x 9 mm)
18. Matériel de comptage du radium 226 comprenant une plaque d'extraction du radon (fig. 2), une plaque de transfert du radon (fig. 3), des cellules de comptage à scintillation (Applied Science of Piermont, Piermont, NY), un tube réfrigérant (Neslab, Portsmouth, NH) et une pompe à vide.
19. Système de spectroscopie alpha comprenant des spectromètres alpha bicanaux Ortec modèle 576 avec détecteurs à barrière de surface, un bloc d'alimentation NIM, un secteur tournant, un analyseur multicanal et une pompe à vide.
20. Système de spectroscopie gamma comprenant un détecteur au germanium compensé au lithium, un bloc d'alimentation NIM, un dispositif de polarisation du détecteur, un préamplificateur et un amplificateur pour spectroscopie, un analyseur multicanal et un passeur d'échantillons automatique.

Fig. 2 PLAQUE D'EXTRACTION DU RADON



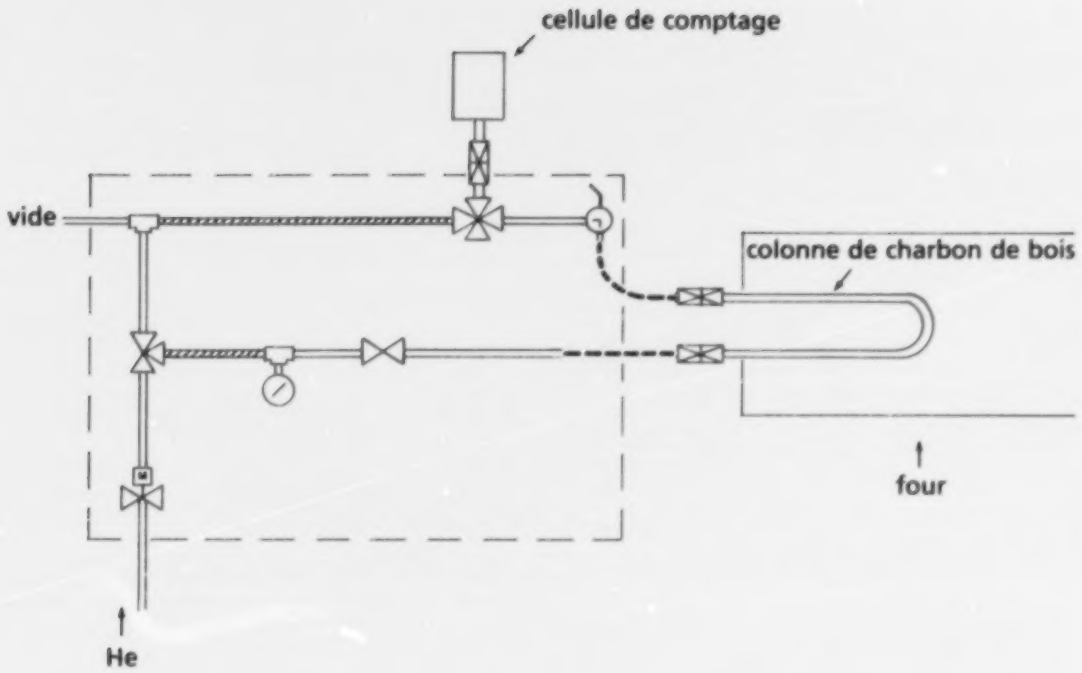


Fig. 3 PLAQUE DE TRANSFERT DU RADON

indicateur de vide/pression
robinet de réglage
robinet à 3 voies
robinet d'arrêt
robinet à 4 voies
raccord rapide
tubes en Tygon
robinet à bascule
tubes en acier inoxydable
tubes en Nyla

TRACEURS RADIOACTIFS ET ÉTALONNAGE

Les traceurs radioactifs énumérés au tableau sont utilisés pour déterminer l'activité absolue des isotopes et sont étalonnés par les méthodes indiquées. Les solutions de traceur doivent être étalonnées en masse plutôt qu'en volume (c.-à-d. en $Bq \cdot g^{-1}$) pour permettre de faire des additions plus précises à l'aide de pipettes d'Eppendorf; on peut étalonner ces pipettes pour laisser s'écouler une masse connue de chaque solution de traceur. La quantité de traceur ajoutée varie avec la taille de l'échantillon et l'activité supposée de l'isotope à mesurer. Il faut être prudent dans la détermination de la quantité de traceur ajoutée afin de prévenir toute perturbation des pics voisins d'énergie alpha inférieurs et supérieurs.

Tableau 1 Traceurs radioactifs (Lederer et Shirley 1978)

Isotope	Période	Mode de désintégration détecté	Énergie (MeV) et intensité du rayonnement	Méthode d'étalonnage
U-236	$2{,}34 \times 10^7$ années	alpha	4,49(74 %), 4,33(26 %)	a
U-232	71,7 années	alpha	5,32(68 %), 5,27(32 %)	a
Th-229	7340 années	alpha	5,05(7 %), 4,97(10 %) 4,90(11 %), 4,84(58 %) 4,81(11 %)	b
Th-228	1,91 année	alpha	5,43(71 %), 5,34(28 %)	b,c
Po-209	102 années	alpha	4,88(99 %)	d,e
Po-208	2,90 années	alpha	5,11(99 %)	d,e
Cs-134	2,06 années	gamma	0,57(23 %, complexe) 0,605(98 %), 0,796(99 %)	f

a) Des quantités mesurées de traceur et d'étalon d'^{238}U (NBS 960) sont mélangées, déposées sur un disque de la façon décrite dans la section « Analyses » et comptées à l'aide du spectromètre alpha.

b) Des quantités mesurées de traceur et d'étalon de ^{230}Th (U.S. EPA) sont mélangées, déposées sur un disque de la façon décrite dans la section « Analyses » et comptées à l'aide d'un spectromètre alpha.

c) Une quantité mesurée de traceur est placée sur un filtre en fibres de verre dans une boîte de Pétri en plastique; la boîte est scellée et soumise à un comptage des rayons gamma au moyen d'un détecteur au Ge(Li). On compare la raie de 230 keV du ^{212}Pb avec celle d'une source de ^{228}Th étalon (Amersham, RLZ.44) de forme similaire.

d) On fait évaporer un volume de 50 µL sur un disque en acier inoxydable et on fait le comptage à l'aide d'un spectromètre alpha. On détermine le rendement du comptage en effectuant le comptage pour un disque de ^{226}Ra étalon (NBS 4953C) de même forme.

e) Des quantités mesurées de traceur et d'étalon de ^{210}Po (Amersham, PDZ.42) sont mélangées, déposées sur un disque de la façon décrite dans la section « Analyses » et comptées à l'aide d'un spectromètre alpha.

f) L'étalon de ^{134}Cs (Amersham, CCZ.72) est dilué à un volume exact.

PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons sont prélevés sur le terrain par des employés affectés à des camps permanents ou saisonniers ou par les chercheurs eux-mêmes au cours d'excursions périodiques dans des endroits parfois éloignés. Dans certains cas, on fait appel à la collaboration et à l'aide de la population locale; c'est ainsi qu'on procède pour obtenir des chasseurs Inuit des échantillons de mammifères marins de l'Arctique. Les prélèvements se font à la main dans le cas des échantillons de plantes et de sol. Ils se font aussi à l'aide d'outils, par exemple à l'aide de filets pour prélever les échantillons de poissons, de phytoplancton et de zooplancton. On utilise des outils mécaniques comme le dispositif de dragage Ekman (Flannagan, 1970) et le carottier K-B Corer (Brinkhurst et coll. 1969) pour prélever des échantillons de sédiments lacustres en vrac et des carottes de sédiments. Le prélèvement d'échantillons de dragage et de carottes de sédiments à la main par des plongeurs donne de meilleurs résultats que l'utilisation de dispositifs mécaniques descendus à partir de bateaux et dont on peut difficilement régler la distance de pénétration dans le fond.

On a filtré des échantillons de 200 L d'eau de lac à l'aide de deux types d'appareils. Le premier est un porte-filtre Millipore de 142 mm de diam. comprenant un filtre MF-Millipore de 1,2 µm. Le porte-filtre est relié à la pompe qui amène l'eau sur le filtre à une pression de 15-20 lb/po² jusqu'à ce que l'écoulement cesse ou qu'il ne reste plus qu'un filet d'eau, ce qui indique que le filtre est bouché et doit être remplacé. Les filtres sont conservés en vue de l'analyse. Il faut en moyenne remplacer le filtre de 30 à 50 fois par échantillon et le temps moyen requis est de 5 h. Lorsqu'on utilise des filtres de 0,45 µm, le nombre de changements de filtres et le temps requis font plus que doublés.

Le système à cassette Millipore Pelicon est basé sur un processus d'écoulement tangentielle à travers la membrane, qui maintient les solides en suspension. Ainsi, le filtre ne s'obstrue pas et il n'est pas nécessaire de le remplacer. Pour filtrer les échantillons d'eau de lac, on utilise la cassette Millipore Durapore (0,5 µm, 1500 mm²). L'eau est pompée à travers le système à cassette à une contre-pression de 10-15 lb/po², ce qui donne un débit d'eau

filtrée de 3-5 $L \cdot min^{-1}$. Lorsqu'il faut conserver les solides en suspension, on utilise un circuit de recirculation qui retourne le mélange solides-liquides dans le réservoir original de l'échantillon non filtré jusqu'à ce qu'il ne reste qu'un volume d'environ 1-2 L. Le « concentré » peut être transporté au laboratoire pour qu'on y prélève les solides par centrifugation.

Le prélèvement d'eau filtrée et non filtrée s'effectue par deux méthodes. La première consiste à prélever 60 L d'eau dans un récipient Deldrum (T.M.: Container Corp. of America, Wilmington, DE), qui est un baril robuste en plastique noir pouvant être rempli par immersion directe, ou à l'aide d'un seau ou d'une pompe, puis retourné au laboratoire en vue de l'analyse. La deuxième consiste à concentrer les isotopes en réduisant un échantillon d'eau de grand volume à un plus petit volume par des méthodes chimiques et physiques.

Le radium est prélevé par adsorption sur des fibres acryliques imprégnées de manganèse (Moore et Reid 1973; Moore 1976). L'échantillon d'eau contenu dans un récipient de volume connu est siphonné (150-250 $mL \cdot min^{-1}$) à travers une seringue de 50 mL bourrée de fibres acryliques imprégnées de manganèse. Les fibres sont ensuite transportées au laboratoire dans un sac Whirl-Pak scellé, pour prévenir le séchage et la perte d'oxydes de manganèse.

Le césium est adsorbé sur la résine échangeuse de cations : molybdophosphate d'ammonium (MPA) (Feldman et Rains 1964) à un faible pH. L'eau est pompée à partir de la source d'échantillon dans un baril de 210 L revêtu de deux garnitures jetables. On acidifie l'échantillon (pH 1,5) et on laisse s'écouler au moins 1 h pour permettre au traceur analytique, le ^{134}Cs, d'atteindre l'équilibre avant d'ajouter 20 g de MPA et de bien mélanger. Lorsque le MPA se dépose, on verse la boue dans des récipients cubiques « cubitainers » en plastique et on les transporte au laboratoire en vue de l'analyse.

L'uranium, le thorium, le polonium et le plomb sont précipités sous forme d'hydroxydes et prélevés sur un floc d'hydroxyde de fer. On attend au moins 1 h pour permettre aux traceurs analytiques ajoutés (^{232}U, ^{228}Th, ^{209}Po et plomb stable) d'atteindre

l'équilibre avec l'échantillon d'eau acidifiée (pH 1,5) contenu dans un baril de 210 L revêtu d'une garniture en plastique. On ajoute 2 g de Fe^{3+} (sous forme d'une solution de $FeCl_3$), on mélange, puis on ajuste le pH à 9-10 avec du NaOH; on agite doucement l'échantillon afin d'obtenir un floc aussi gros que possible. Lorsque le floc s'est déposé, on siphonne le surnageant et on verse le floculat dans un récipient cubique « cubitainer » que l'on transporte au laboratoire en vue de l'analyse.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

1. Sols et sédiments

Il faut sécher à l'étuve ou au lyophilisateur les échantillons de sols, les carottes de sédiments, les échantillons de dragage, etc., afin de déterminer leur teneur en eau. Consigner la masse de l'échantillon humide, de l'échantillon séché à l'étuve ou lyophilisé et de l'échantillon sec. Peser la plus grande partie possible de l'échantillon dans une boîte de Pétri en plastique en vue de l'analyse du ^{137}Cs et du ^{212}Pb. Inscrire sur le couvercle de la boîte le numéro de l'échantillon, sa masse et la date.

Dissolution : Peser de 1 à 3 g d'échantillon dans un bécher en téflon (FEP) de 150 mL. Ajouter lentement 10 mL d'HNO_3 conc. pour digérer les matières organiques les plus réactives et agiter en faisant tournoyer lentement jusqu'à ce que toute réaction cesse. À l'aide d'une pipette d'Eppendorf, ajouter les traceurs d'U, de Th, de Po et de Pb stable. Ajouter 20 mL de HF pour volatiliser la silice contenue dans l'échantillon, puis 5 mL de $HClO_4$ pour digérer les matières organiques restantes et chauffer jusqu'à siccité sur une plaque chauffante. Le HF restant est éliminé avec les fumées perchloriques. S'assurer qu'il y a une plaque d'amiante et une plaque de céramique entre le bécher en téflon et la plaque chauffante, et régler la température de façon que le bécher ne fonde pas et ne colle pas à la plaque de céramique.

Ajouter 15 mL de H_2SO_4 conc. et chauffer jusqu'à fumées de H_2SO_4. Lorsque la solution ne mouille plus les parois du bécher et roule sur le fond comme du mercure, la transférer quantitativement dans un erlenmeyer de 250 mL contenant 3 g de Na_2SO_4 anhydre. Évaporer immédiatement l'échantillon sur un chalumeau afin d'éliminer toute trace de HF et ainsi de prévenir la réintroduction de silice dans l'échantillon. Chauffer jusqu'à la fusion du pyrosulfate, c'est-à-dire jusqu'à la formation d'un produit de fusion translucide et l'absence de fumées. Laisser refroidir sur une plaque d'amiante et procéder de la façon décrite à la section « Analyses » pour le ^{226}Ra et le ^{210}Po.

2. Échantillons biologiques

La présente section porte sur les échantillons entiers et les parties spécifiques disséquées excluant la graisse mais incluant les os, la chair, la coquille, les organes, etc. dans le cas d'échantillons prélevés en eau douce et en eau salée : poissons, crabes, moules, huîtres, phoques, morses, ours, oiseaux, etc.

Il est extrêmement important de recueillir toutes les données biologiques sur chaque échantillon et de les consigner avant de passer aux étapes de préparation. Ces données comprennent les données taxinomiques, le sexe, le poids, la taille, ainsi que l'endroit et la date de prélèvement. Pour certaines espèces, il faut prélever une partie afin de déterminer l'âge, par exemple les otolithes chez les poissons et un oeil et une dent chez les phoques.

Dissolution : Découper l'échantillon en petits cubes (≈2 cm^3), les placer dans un bécher taré de 600 mL et déterminer la masse humide. Sécher l'échantillon à 110 °C dans une étude ventilée et déterminer la masse sèche. Ajouter environ 20 mL de HNO_3 conc., couvrir d'un verre de montre et chauffer sur une plaque chauffante. Ajouter d'autre acide nitrique lorsque la réaction cesse ou que le contenu du bécher commence à s'assécher. Il faut prendre des précautions particulières pour prévenir toute perte lorsqu'on n'a pas ajouté de traceurs à l'échantillon. Régler la chaleur appliquée de façon à éviter toute réaction excessive avec certains échantillons à forte teneur en graisses. On recommande de garder un bain réfrigérant à portée de la main qu'on utilisera pour ralentir la digestion si elle devient trop violente.

Poursuivre la digestion jusqu'à ce que l'échantillon semble soluble dans l'acide. À l'aide d'une pipette d'Eppendorf, ajouter les traceurs d'U, de Th, de Po et de Pb stable et continuer de chauffer pendant au moins 1 h pour s'assurer que le mélange des traceurs et des isotopes à analyser soit homogène. Enlever le couvercle du bécher et évaporer jusqu'à siccité, en veillant, par un réglage approprié de la température près des conditions de siccité,

à ce qu'il n'y ait pas de perte d'échantillon par éclaboussement. Chauffer le bécher et son contenu pendant toute la nuit dans un four à moufle à 400 °C, et peser le bécher et son contenu refroidis afin de déterminer la masse de cendres. Broyer l'échantillon dans le bécher et en peser la plus grande partie possible dans une boîte de Pétri en plastique, sceller la boîte et effectuer le comptage à l'aide du détecteur au Ge(Li). Lorsque l'analyse gamma est terminée, replacer le contenu dans le bécher original et procéder de la façon décrite à la section « Analyses » pour le ^{226}Ra et le ^{210}Po.

3. Graisse

La présente méthode s'applique aux échantillons de graisse prélevés sur des phoques, des morses et des baleines et à tous les autres échantillons à forte teneur en gras qui, en raison de leur réactivité extrême, ne peuvent être traités de la façon décrite à la section « Échantillons biologiques ».

Lorsqu'on ajoute du HNO_3 concentré à un échantillon de graisse, il ne se produit aucune réaction immédiate. Lorsqu'on chauffe ou lorsqu'on laisse l'échantillon en contact avec l'acide sans chauffer pendant une période prolongée, il se produit une réaction exothermique violente et, en raison de la très forte accumulation de chaleur, l'échantillon est peu après éjecté avec violence du bécher, si on ne refroidit pas immédiatement le mélange. Dans un bain froid, la réaction est trop lente ou n'a pas lieu. La méthode décrite ci-dessous a été mise au point par R.H. Hesslein et D. Fox (Institut des eaux douces); elle permet de fournir la chaleur nécessaire pour amorcer et entretenir la réaction tout en offrant un milieu conducteur pour éliminer la chaleur excessive et maintenir la réaction dans des conditions contrôlées. Elle permet aussi de chauffer le HNO_3 au reflux et de refroidir toute matière réactive expulsée du récipient principal.

Les échantillons devraient peser de 100 à 200 g, mais pour des fins de sécurité et de simplicité de manipulation, des sous-échantillons de 25 g sont digérés séparément avant d'être combinés aux étapes finales de la méthode.

Dissolution : Découper l'échantillon en cubes de 2 cm et peser un sous-échantillon dans un ballon à fond rond de 500 mL ayant un col central et un col latéral incliné. Relier le col central à un réfrigérant monté à la verticale et mettre le ballon dans un bain-marie sur une plaque chauffante, de la façon indiquée à la fig. 4. Ajouter ≈20 mL de HNO_3 conc. par le col latéral et fermer à l'aide d'un bouchon en verre. (Le col latéral bouché joue le rôle de soupape de sûreté lorsque la pression s'élève.) À l'aide d'une pipette d'Eppendorf, ajouter les traceurs d'U, de Th, de Po et de Pb stable. Faire circuler l'eau de refroidissement dans le réfrigérant et laisser l'échantillon reposer dans le bain froid sans le chauffer jusqu'à ce que la

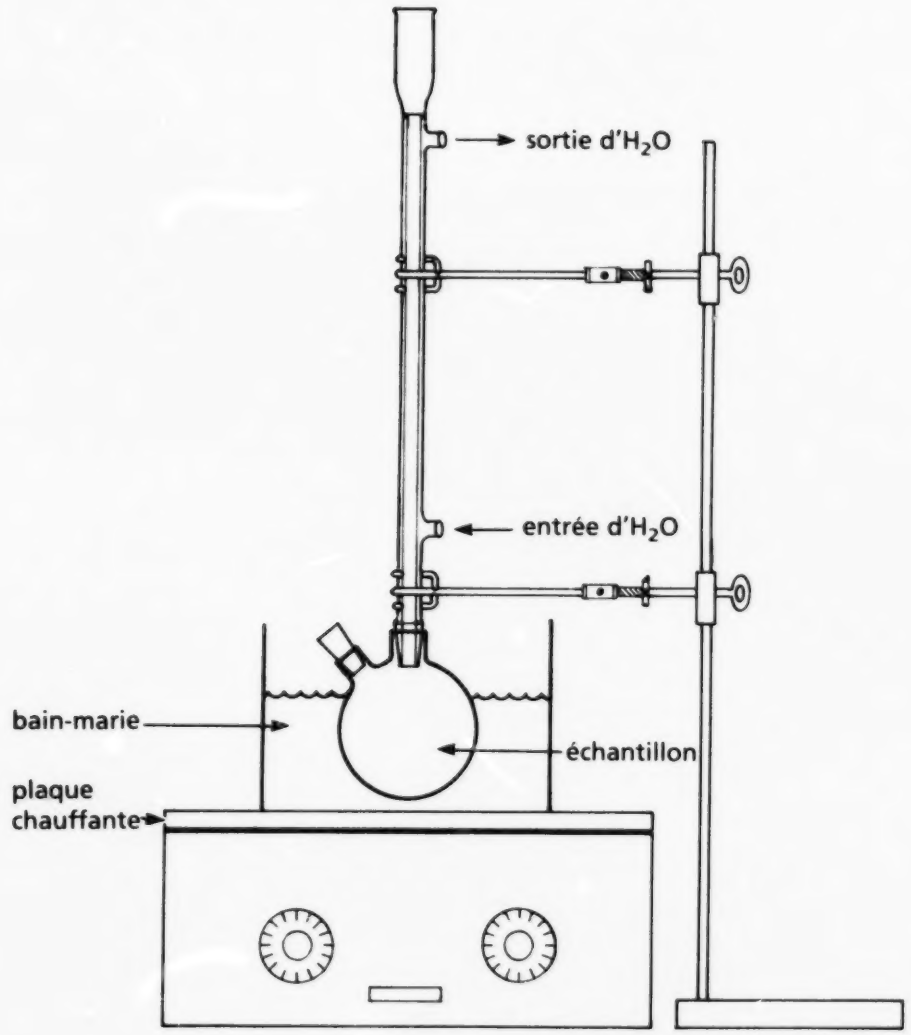


Fig. 4 APPAREIL POUR LA DÉCOMPOSITION DES ÉCHANTILLONS DE GRAISSE

réaction cesse et que les morceaux de graisse semblent s'être décomposés quelque peu. Allumer la plaque chauffante sous le bain de façon à chauffer l'eau à 60-80 °C. Digérer l'échantillon à cette température jusqu'à ce qu'il se soit liquéfié. La couche de matière organique sera trouble et de couleur foncée. Retirer le bain-marie et la plaque chauffante et placer un chauffe-ballon de 250 W autour du ballon. Régler la température au point le plus bas puis l'augmenter graduellement en attendant, après chaque accroissement, que la réaction se stabilise. Continuer de chauffer jusqu'à ce que l'échantillon devienne jaune et limpide et que la matière organique et l'acide semblent homogènes. Lorsque tous les sous-échantillons ont été pré-digérés et combinés dans un bécher de 600 mL, évaporer jusqu'à siccité sur une plaque chauffante. Chauffer toute la nuit à 400 °C dans un four à moufle et peser les cendres. Peser la plus grande partie possible de l'échantillon dans une boîte de Pétri en plastique, sceller la boîte et effectuer le comptage du ^{137}Cs à l'aide du détecteur au Ge(Li). Replacer le sous-échantillon dans le bécher original et procéder de la façon décrite à la section « Analyses » pour le ^{226}Ra et le ^{210}Po.

4. Végétation

Laver l'échantillon dans du H_2O (d) afin d'éliminer toutes particules contaminantes, puis sécher à l'air. Broyer l'échantillon le plus possible à l'aide d'un mortier et d'un pilon ou d'un broyeur mécanique. Transférer une masse connue dans un bécher de 600 mL et sécher à l'étuve (100 °C). Consigner les masses humide et sèche. Ajouter 30 mL de HNO_3 conc. au bécher, couvrir d'un verre de montre et digérer à basse température sur une plaque chauffante en ajoutant de l'acide au besoin. Si l'échantillon s'enflamme, utiliser du HNO_3 8 N à la place du HNO_3 conc. Lorsque tout l'échantillon est décomposé, ajouter les traceurs d'U, de Th, de Po et de Pb stable à l'aide d'une pipette d'Eppendorf et chauffer le bécher couvert sur une plaque chauffante pendant au moins 1 h pour s'assurer que le mélange d'échantillon et de traceurs soit homogène. Retirer le verre de montre, évaporer jusqu'à siccité à chaleur élevée et chauffer toute la nuit à 400 °C dans un four à moufle. Laisser refroidir et peser les cendres. Broyer l'échantillon dans le bécher et en peser la plus grande partie possible dans une boîte de Pétri en plastique, puis faire le comptage du ^{137}Cs à l'aide du détecteur au Ge(Li). Recombiner le contenu de la boîte de Pétri avec le reste de l'échantillon dans le bécher et procéder de la façon décrite à la section « Analyses » pour le ^{226}Ra et le ^{210}Po.

5. Floc de fer

Dans le cas de ces échantillons, les traceurs ont déjà été ajoutés à l'étape du prélèvement.

Transférer l'échantillon dans un bécher de 4 L et laisser le floc de fer se déposer. À l'aide d'un tube de cuivre ou de verre en U, siphonner autant de surnageant que possible. Séparer par centrifugation le mélange liquide-floc restant, décanter le surnageant et combiner le floc dans un bécher de 400 mL. Sécher pendant toute la nuit dans une étuve à 110 °C ou lyophiliser si possible. Transférer le floc sec dans un bécher en téflon (FEP) de 150 mL. Ajouter très lentement 10 mL de HNO_3 conc. en agitant continuellement. Une fois la réaction stabilisée, ajouter lentement 5 mL de HF en agitant, puis 10 mL de $HClO_4$. Placer le bécher sur une plaque d'amiante et une plaque de céramique sur une plaque chauffante et chauffer avec précaution jusqu'à siccité. Ajouter encore 5 mL de $HClO_4$ et chauffer de nouveau jusqu'à siccité. Procéder de la façon décrite à la section « Analyses » pour le ^{210}Po.

6. Papier filtre (MF-Millipore)

Placer l'échantillon dans un bécher en téflon (FEP) de 150 mL, ajouter 30 mL de HNO_3 conc. et placer sur une plaque d'amiante et une plaque de céramique sur une plaque chauffante. Couvrir le bécher avec un verre de montre, chauffer à basse température et digérer jusqu'à ce que le papier filtre soit décomposé. Ajouter 5 mL de HF, 10 mL de $HClO_4$ et les traceurs d'U, de Th, de Po et de Pb stable, puis chauffer sans couvrir jusqu'à fumées perchloriques. Évaporer jusqu'à siccité, ajouter encore 5 mL de $HClO_4$ et évaporer de nouveau jusqu'à siccité. Procéder de la façon décrite à la section « Analyses » pour le ^{226}Ra ou le ^{210}Po.

7. MPA (Molybdophosphate d'ammonium)

Placer l'échantillon de MPA (pH 1,5) dans un bécher de 4 L et laisser le MPA se déposer. Enlever le plus possible de surnageant en décantant ou en siphonnant avec un tube de verre en U. Centrifuger le reste de l'échantillon, décanter le surnageant et transférer le MPA dans un bécher de 100 mL. Sécher à l'étuve à 110 °C et déterminer la masse sèche. Peser la plus grande partie possible de l'échantillon dans une boîte de Pétri en plastique, sceller la boîte et faire le comptage du ^{134}Cs et du ^{137}Cs à l'aide d'un détecteur au Ge(Li).

8. Fibres imprégnées de Mn

Aucune préparation n'est requise pour les échantillons de fibres imprégnées de Mn. Placer les fibres humides dans la bouteille de désactivation du radon et couvrir de 100 mL de HCl 6 N. Purger l'échantillon avec de l'He, sceller la bouteille et laisser engendrer le ^{222}Rn pendant au moins 4 jours. Procéder de la façon décrite à la partie « Extraction du radon » à la section « Analyses » pour le ^{226}Ra.

ANALYSES

1. Radium 226

(i) Croissance du radon

Ajouter 100 mL d'EDTA 0,15 M à l'échantillon digéré, couvrir le bécher et chauffer jusqu'au point d'ébullition sur une plaque chauffante. Continuer de chauffer jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement désagrégé et n'ait plus l'aspect d'un gâteau dur. Laisser refroidir et régler le pH à 10-10,5 avec du NaOH 10 N. Couvrir le bécher et chauffer de nouveau jusqu'au point d'ébullition sur une plaque chauffante. Transférer l'échantillon refroidi dans une bouteille de désactivation du radon (Canlab B7545-250) en rinçant le bécher avec quelques mL de la solution d'EDTA 0,15 N. Fixer les tubes de barbotage à l'entrée et à la sortie de la bouteille (fig. 2), brancher le tuyau de sortie à la canalisation d'hélium et faire barboter de l'hélium pendant 20 min pour éliminer tout le radon. On peut préparer plusieurs montages et dégazer simultanément plusieurs échantillons. En commençant par le dernier échantillon de la série, débrancher la canalisation d'hélium avant de fermer l'alimentation en gaz et inscrire l'heure et la date sur l'étiquette de chaque bouteille. Serrer les pinces sur les tuyaux de l'échantillon, brancher les tubes de barbotage d'entrée et de sortie et laisser engendrer le radon pendant au moins 4 jours.

(ii) Extraction du radon

Mettre le tube réfrigérant en marche une demi-heure avant le début de l'extraction et s'assurer que la colonne de zinc-Driérite-ascarite est suffisamment chargée. Placer la colonne de charbon de bois dans le vase Dewar contenant de l'antigel et le tube réfrigérant et laisser refroidir pendant 5 min. Brancher la colonne au système (fig. 2), relier les tuyaux « entrée » et « sortie », ouvrir tous les robinets à bascule, ouvrir le robinet de circulation, fermer le robinet d'hélium et faire le vide dans le système en ouvrant le robinet prévu à cet effet. Fermer ce dernier et remplir le système d'hélium jusqu'à une pression de 1 atmosphère (« 0 » sur le manomètre). Fermer le robinet de dérivation à bascule et les robinets à bascule

« entrée » et « sortie ». Relier le contenant de l'échantillon aux tuyaux « entrée » et « sortie » et le faire communiquer avec le système. Ouvrir les robinets à bascule « entrée » et « sortie ». Mettre la pompe de circulation en marche et faire circuler le gaz dans le système en fermant lentement le robinet de circulation. Consigner l'heure et la date et continuer l'extraction du radon pendant 45 à 60 min à un débit de 1-2 L/min. Dans le cas d'un échantillon contenu dans un récipient Deldrum, l'extraction doit se faire à un débit de 2-3 L/min pendant une période de 6 h. Fermer les robinets à bascule « entrée » et « sortie », ouvrir le robinet de circulation, arrêter la pompe de circulation et débrancher le contenant de l'échantillon du système. Serrer les pinces sur les tuyaux de l'échantillon, relier les tubes de barbotage « entrée » et « sortie » de l'échantillon et inscrire l'heure et la date sur la bouteille de l'échantillon. Débrancher la colonne de séchage de la colonne de charbon de bois et faire le vide dans le système pendant 1-2 min. Débrancher la colonne de charbon de bois, la retirer du bain froid et la laisser atteindre la température ambiante.

(iii) Transfert du radon

Brancher la colonne de charbon de bois et la cellule de comptage à scintillation à la plaque de transfert du radon (fig. 3). S'assurer que le rayonnement ambiant de la cellule et le rendement de cette dernière sont connus. Ouvrir le robinet à 4 voies pour faire le vide dans la cellule de comptage, ouvrir le robinet d'arrêt à bouton et le robinet à bascule, ouvrir le robinet de réglage de 2 à 3 tours et faire le vide dans le système en établissant une liaison avec la canalisation à vide à l'aide du robinet à 3 voies. Fermer le robinet à bascule et le robinet d'arrêt à bouton. Ouvrir lentement le robinet à 3 voies pour établir la liaison avec la canalisation d'hélium jusqu'à ce que le manomètre indique un vide de 15 po, puis mettre le robinet en position fermée. Placer la colonne de charbon de bois dans le four à 450 °C, ouvrir le robinet à 4 voies de façon que la cellule de comptage soit reliée à la colonne de charbon de bois, ouvrir le robinet à bascule et attendre 5 min. Remplir lentement la cellule jusqu'à une pression de 1 atmosphère (0 sur le manomètre) en ouvrant le robinet d'arrêt à bouton, puis le robinet à 3 voies de façon à établir la liaison avec la canalisation d'hélium; régler le

débit d'hélium à l'aide du robinet de réglage de façon que remplissage prenne de 1 à 2 min. Retirer la cellule du système et faire le vide dans la colonne en mettant le robinet à 3 voies en position fermée et en ouvrant le robinet à 4 voies de façon à établir une liaison avec la canalisation à vide. Consigner l'heure et la date du remplissage de la cellule.

(iv) Comptage

Laisser la cellule de comptage au repos pendant 4 h afin de permettre au ^{222}Rn et aux produits de filiation ^{218}Po et ^{214}Po d'atteindre l'état d'équilibre. Placer la cellule dans le compteur à scintillation en prenant soin de bien l'aligner, mettre le compteur en marche et compter jusqu'à l'obtention des données statistiques voulues. Consigner l'heure et la date de début de comptage. Lorsque le comptage est terminé, faire le vide dans la cellule et la remplir d'hélium.

(v) Digestion de l'EDTA

Une fois l'analyse du ^{226}Ra terminée, il faut détruire le complexe d'EDTA avant de passer à l'étape suivante de l'analyse.

Transférer l'échantillon dans un bécher en verre de 250 mL. Ajouter 30 mL de HNO_3 conc. et évaporer jusqu'à siccité. Réduire la chaleur près des conditions de siccité afin de prévenir l'éclaboussement de l'échantillon. Placer l'échantillon dans un four à moufle à 400 °C pendant toute la nuit puis laisser refroidir. Ajouter 10 mL de HNO_3 conc. et 10 mL de $HClO_4$, puis évaporer jusqu'à siccité sur une plaque chauffante. Continuer en effectuant l'analyse du ^{210}Po.

(vi) Rayonnement ambiant

Faire le vide dans une cellule non utilisée et la remplir d'hélium. Déterminer à l'aide du compteur à scintillation le nombre de coups par minute dus au rayonnement ambiant.

(vii) Rendement de la cellule

En utilisant comme échantillon un étalon NBS de ^{226}Ra d'activité connue, effectuer l'analyse pour le ^{226}Ra de la façon décrite précédemment.

$$\text{Rendement de la cellule} = \frac{\text{activité du } ^{226}Ra \text{ trouvée}}{\text{activité du } ^{226}Ra \text{ connue}}$$

2. Polonium 210

Ajouter 75 mL de HCl 10 N à l'échantillon dans un erlenmeyer de 125 mL, couvrir d'un verre de montre et placer sur une plaque chauffante à basse température pour dissoudre la plus grande partie des solides. Lorsqu'on soupçonne la présence de fer ou lorsqu'une couleur jaune dans la phase acide nous l'indique, procéder de la façon décrite à la section « Élimination du fer ». En l'absence de fer, procéder de la façon décrite à la section « Auto-précipitation du polonium ».

(i) Élimination du fer

Décanter l'échantillon liquide dans une ampoule à décanter de 250 mL. Extraire le fer à l'aide de portions de 50 mL d'éther isopropylique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de couleur jaune dans la phase organique. Verser l'éther isopropylique ayant servi à l'extraction dans la bouteille de solvants usés, en vue de le redistiller. Remettre l'échantillon liquide dans le contenant original et évaporer jusqu'à siccité sur une plaque chauffante. Ajouter 50 mL de HCl 10 N, couvrir d'un verre de montre et chauffer doucement pendant 2 min. Si une couleur jaune persiste dans la phase liquide, répéter l'extraction à l'éther jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de transfert de la couleur jaune à la phase organique, puis évaporer jusqu'à siccité et redissoudre dans du HCl 10 N. En présence de substances non dissoutes, filtrer (0,45 μm) et conserver le filtrat. Procéder de la façon décrite à la section « Auto-précipitation du polonium ».

(ii) Auto-précipitation du polonium

À l'aide d'un poinçon « Vibro Graver », marquer clairement sur une face d'un disque d'argent inutilisé le numéro d'identification de l'échantillon et l'isotope à être déposé et placer le disque, la face non marquée vers le haut, dans le contenant de l'échantillon.Couvrir d'un verre de montre et placer sur une plaque chauffante. Chauffer l'échantillon pendant toute la nuit à 70-80 °C. Laisser refroidir l'échantillon jusqu'à la température ambiante, retirer avec précaution le disque d'argent à l'aide d'une spatule en plastique et rincer avec de

l'H_2O (d). Effectuer le comptage du disque à l'aide du spectromètre alpha. Continuer le traitement de l'échantillon de la façon décrite à la section « Séparation des traceurs U/Th/Pb ».

3. Uranium 238 et 234; thorium 232 et 230; plomb 210

(i) Séparation des traceurs U/Th/Pb

Préparer une colonne échangeuse d'ions de 15 cm x 2,5 cm garnie de résine échangeuse d'anions Bio Rad AG1-X2 de 100-200 mailles dans du HCl 10 N. Mettre l'échantillon sur la colonne, puis passer 100 mL de HCl 10 N. Recueillir l'éluat et l'identifier comme la fraction de Th/Pb; l'U est retenu sur la colonne. Éluer l'U avec 150 mL de HCl 1,5 N et recueillir l'éluat.

Évaporer la fraction de Th/Pb jusqu'à siccité sur une plaque chauffante en prenant soin de réduire la température vers la fin pour que l'échantillon ne durcisse pas à la chaleur. Ajouter 50 mL de HCl 1,5 N, couvrir d'un verre de montre et chauffer sur une plaque chauffante pour redissoudre l'échantillon. En présence de substances non dissoutes, filtrer (0,45 μm) et conserver le filtrat.

Mettre la fraction de Th/Pb sur la même colonne, puis passer 100 mL de HCl 1,5 N. Recueillir l'éluat et l'identifier comme la fraction de Th. Le plomb est retenu sur la colonne. Éluer le Pb avec 150 mL de HCl 10 N et recueillir l'éluat. La colonne est alors dans du HCl 10 N et est prête à recevoir le prochain échantillon.

(ii) Fraction d'uranium

Évaporer la fraction d'U sur une plaque chauffante jusqu'à ≈ 30 mL, transférer dans un bécher de 50 mL et évaporer jusqu'à siccité. Ajouter 5 mL de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 2 M et chauffer à basse température sur une plaque chauffante pendant 1 min. Transférer l'échantillon dans une éprouvette de 16 mm x 100 mm et extraire l'uranium avec trois portions de 3 mL d'acétate d'éthyle. À chaque extraction, ajouter l'acétate d'éthyle, placer un

bouchon de néoprène sur l'éprouvette, agiter vigoureusement pendant plusieurs minutes et laisser les phases organique et inorganique se séparer. La phase organique peut être recueillie à l'aide d'une pipette jetable de 2 mL. Combiner les portions d'acétate d'éthyle dans une éprouvette de 18 mm x 150 mm et procéder à une nouvelle extraction de l'uranium avec deux portions de 5 mL d'H_2O (d), de la même façon que lors des extractions précédentes à l'acétate d'éthyle. Combiner les portions d'H_2O (d) dans le bécher de 50 mL et évaporer jusqu'à siccité. Ajouter 5 mL de H_2O (d), chauffer pour redissoudre les solides et régler le pH à 3,5-4,0 avec du HCl 6 N ou du NaOH 5 N. Transférer l'échantillon dans une éprouvette de 13 mm x 100 mm, ajouter 0,5 mL de TTA 0,25 M, boucher et agiter vigoureusement pendant plusieurs minutes pour extraire l'uranium dans la TTA. Centrifuger pendant 5 min à 3 000 tours/min pour séparer les phases organique et inorganique. Marquer clairement une face d'un disque en acier inoxydable à l'aide d'un « Vibro Graver ». Renfoncer légèrement le centre du disque à l'aide d'un marteau et d'un contre-poinçon et le placer sur une plaque chauffante à température moyenne. Prélever la TTA de l'échantillon à l'aide d'une pipette jetable en verre et l'ajouter goutte à goutte au centre du disque. Élever la température de la plaque chauffante jusqu'à ce que tout le liquide disparaisse. Retirer le disque de la plaque chauffante à l'aide de brucelles préchauffées et, lentement, afin de prévenir la combustion, chauffer au rouge sur un chalumeau. Laisser refroidir le disque sur une plaque d'amiante, éliminer le renfoncement à l'aide d'un marteau et effectuer le comptage sur le spectromètre alpha.

(iii) Fraction de thorium

Évaporer la fraction de thorium sur une plaque chauffante jusqu'à ≈30 mL, transférer dans un bécher de 50 mL et chauffer jusqu'à siccité. Ajouter 30 mL de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 2,2 M, couvrir d'un verre de montre et chauffer à température moyenne pour dissoudre l'échantillon. Transférer dans une ampoule à décanter de 250 mL, ajouter 25 mL d'Aliquat 336, boucher et agiter vigoureusement pendant plusieurs minutes. Recueillir la phase aqueuse et la mettre dans le bécher original, puis recueillir la phase organique dans un

bécher propre. Remettre la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter et répéter encore deux fois l'extraction à l'Aliquat 336. Jeter la phase aqueuse et recombiner les portions de phase organique dans l'ampoule à décanter. Ajouter 25 mL de HNO_3 8 N, boucher et bien agiter pendant plusieurs minutes. Jeter la phase aqueuse et répéter l'opération une fois. Ajouter 25 mL de HCl 10 N dans l'ampoule à décanter, boucher et agiter vigoureusement pendant plusieurs minutes. Recueillir la phase aqueuse dans un bécher de 250 mL et répéter l'extraction deux autres fois. Jeter la couche organique et combiner les portions de phase aqueuse dans le bécher. Ajouter 10 mL de HNO_3 conc. et 5 mL de $HClO_4$. Évaporer l'échantillon sur une plaque chauffante jusqu'à ≈30 mL, transférer dans un bécher de 50 mL et chauffer jusqu'à siccité. Ajouter 5 mL de H_2O (d) et chauffer pour dissoudre tous les solides. Régler le pH à ≈2 en utilisant du HCl 6 N et du NaOH 5 N, puis transférer l'échantillon dans une éprouvette de 13 mm x 100 mm. Ajouter 0,5 mL de TTA 0,25 M et préparer le disque de comptage de la façon décrite pour la fraction d'U.

(iv) Fraction de plomb

Évaporer la fraction de plomb jusqu'à ≈ 30 mL sur une plaque chauffante. Transférer l'échantillon dans une éprouvette graduée de 50 mL et compléter à 50 mL avec du HCl 1,5 N. Mettre dans une bouteille en plastique de 60 mL, consigner la date de séparation du plomb et laisser engendrer le ^{210}Po pendant au moins une période radioactive (138 jours). Transférer l'échantillon dans un erlenmeyer de 125 mL et ajouter le traceur de polonium à l'aide d'une pipette d'Eppendorf. Prélever un volume de 1 000 µL, diluer jusqu'à 100 mL avec de l'H_2O (d) et doser le plomb stable par spectroscopie d'absorption atomique. Préparer le disque de comptage du polonium de la façon décrite précédemment à la section « Auto-précipitation du polonium » et faire le comptage sur le spectromètre alpha.

CALCULS

1. Croissance et décroissance radioactives (Friedlander et coll. 1981)

On peut exprimer l'activité de tout radioisotope par la loi exponentielle suivante :

$$A = A_o e^{-\lambda t} \qquad (1)$$

où A = activité après décroissance pendant un temps t

A_o = activité initiale

λ = constante de désintégration

La période radioactive ($T_{1/2}$) d'un isotope est le temps requis pour qu'une activité donnée soit réduire de moitié. En remplaçant t par $T_{1/2}$ dans l'équation 1, nous obtenons :

$$\frac{A}{A_o} = e^{-\lambda T_{1/2}}$$

$$\lambda = \frac{0{,}6932}{T_{1/2}} \qquad (2)$$

2. Radium 226

On calcule l'activité du ^{226}Ra à l'aide de l'équation 3 (Rushing et coll. 1963) qui tient compte de la croissance du ^{222}Rn, de la décroissance du ^{222}Rn après qu'il est retiré de son père radioactif, de la décroissance du ^{222}Rn pendant la période de comptage, de l'apport des produits de désintégration du ^{222}Rn, de la valeur du rayonnement ambiant de la cellule et du rendement du comptage. Le radon et les produits de filiation doivent être en équilibre.

$$A_{Ra} = \frac{Ca-Cb}{Eff. \times 3} \times \frac{1}{(1-e^{-\lambda_1 t_1})} \times \frac{1}{e^{-\lambda_1 t_2}} \times \frac{\lambda_1 t_3}{(1-e^{-\lambda_1 t_3})} \qquad (3)$$

où

A_{Ra} = activité du radium 226 en désintégrations par seconde (d/s)

Ca = coups observés par seconde

Cb = coups dus au rayonnement ambiant de la cellule par seconde

Eff. = rendement de la cellule

λ_1 = constante de désintégration du ^{222}Ra (jours)

t_1 = intervalle de croissance du radon (jours)

t_2 = intervalle entre le degazage et le comptage (jours)

t_3 = intervalle de comptage (jours)

Une autre méthode d'évaluation du ^{226}Ra consiste à résoudre les équations de Bateman (Friedlander et coll. 1981; Sarmiento et coll. 1976) pour chacun des éléments suivants : ^{222}Rn, ^{218}Po et ^{214}Po. De cette façon on peut effectuer le comptage de la cellule immédiatement après le remplissage et il y a correction du déséquilibre entre le ^{222}Rn et ses produits de filiation (^{218}Po et ^{214}Po). Dans ce cas :

$$A_1 = A \int_{t_2}^{t4} (e^{-\lambda_1 t}) \, dt$$

$$= AK_1$$

$$A_2 = A \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_2-\lambda_1}\right) \int_{t_2}^{t_4} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \, dt$$

$$= AK_2$$

$$A_4 = A(\lambda_2\lambda_3\lambda_4) \int_{t_2}^{t_4} \left(\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2-\lambda_1)(\lambda_3-\lambda_1)(\lambda_4-\lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1-\lambda_2)(\lambda_3-\lambda_2)(\lambda_4-\lambda_2)} \right.$$

$$\left. + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1-\lambda_3)(\lambda_2-\lambda_3)(\lambda_4-\lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1-\lambda_4)(\lambda_2-\lambda_4)(\lambda_3-\lambda_4)} \right) dt$$

$$= AK_4$$

où :

$t_4 = t_2 + t_3$

A_1, A_2 et A_4 sont les activités du ^{222}Rn, du ^{218}Po et du ^{214}Bi respectivement;

$A_4 = A_5$ = activité du ^{214}Po (due à la courte $T_{1/2}$);

λ_1, λ_2, λ_3 et λ_4 sont les constantes de désintégration du ^{222}Rn, du ^{218}Po, du ^{214}Pb et du ^{214}Bi respectivement;

A est l'activité du ^{222}Rn au moment du remplissage de la cellule;

$A_1 + A_2 + A_4$ = activité totale

$$= \frac{(Ca-Cb)}{Eff.}$$

En faisant une correction pour tenir compte de la croissance du radon, A devient l'activité du ^{226}Ra.

$$A_{Ra} = \frac{Ca-Cb}{Eff.} \times \frac{1}{(1-e^{-\lambda_1 t_1})} \times \frac{1}{(K_1 + K_2 + K_4)} \qquad (4)$$

3. Isotopes de l'uranium

$$A_U = \frac{\Sigma U \times U{\cdot}TR}{\Sigma U{\cdot}TR} \qquad (5)$$

où :

A_U = activité (d/s) de l'isotope d'uranium

U·TR = activité totale du traceur isotopique d'uranium (d/s)

ΣU = total des coups dans le pic de l'isotope d'uranium

$\Sigma U{\cdot}TR$ = total des coups dans le pic du traceur isotopique d'uranium

4. Isotopes du thorium

$$A_{Th} = \frac{[\Sigma Th - (0{,}064 \times \Sigma Ra)] \times Th\text{-}TR}{\Sigma Th\text{-}TR} \qquad (6)$$

où :

A_{Th} = activité (d/s) de l'isotope de thorium

Th-TR = *activité totale du traceur isotopique du thorium (d/s)

ΣTh = total des coups dans le pic de l'isotope de thorium

ΣRa = **total des coups dans le pic du ^{224}Ra

$\Sigma Th\text{-}TR$ = total des coups dans le pic du traceur isotopique de thorium

* Lorsqu'on utilise le ^{228}Th comme traceur isotopique, la valeur de Th-TR doit être la somme des activités (d/s) du traceur ajouté et du ^{228}Th naturel contenu dans l'échantillon, telle que déterminée par comptage gamma.

** 6 % des émissions alpha du ^{224}Ra se produisent au niveau 5,45 MeV et sont incluses dans le pic du ^{228}Th; il faut donc les soustraire de ΣTh.

5. Polonium 210

$$A_{Po} = \frac{\Sigma Po \times Po{\cdot}TR}{\Sigma Po{\cdot}TR} \times \frac{1}{e^{-\lambda t_1}} \qquad (7)$$

où :

A_{Po} = activité (d/s) du Po 210 au moment du dépôt sur disque

$Po{\cdot}TR$ = activité (d/s) du traceur de Po le jour du comptage

ΣPo = total des coups dans le pic du ^{210}Po

$\Sigma Po{\cdot}TR$ = total des coups dans le pic du traceur

λ = constante de désintégration pour le ^{210}Po (jours)

t_1 = nombre de jours entre le dépôt sur disque et le comptage

6. Plomb 210

On détermine l'activité du plomb 210 en séparant le Po et le Pb et en laissant engendrer le ^{210}Po pendant une période de temps connue. L'activité du ^{210}Po est calculée à partir de l'équation 7 et celle du ^{210}Pb est calculée à partir de l'équation 8.

$$A_{Pb} = \frac{A_{Po}}{Y_{Pb}} \times \frac{1}{(1-e^{-\lambda t_2})} \qquad (8)$$

où :

A_{Pb} = activité du ^{210}Pb (d/s)

A_{Po} = activité (d/s) du ^{210}Po au moment du dépôt sur disque

Y_{Pb} = récupération du Pb déterminée par absorption atomique

$$= \frac{\text{Pb récupéré (mg)}}{\text{Pb ajouté (mg)}}$$

λ = constante de désintégration pour le ^{210}Po (jours)

t_2 = temps (jours) écoulé entre la séparation du Pb et le dépôt du Po

7. Césium 137 et thorium 228

On détermine l'activité du ^{137}Cs et du ^{228}Th à partir du spectre gamma obtenu en faisant le comptage de l'échantillon à l'aide d'un détecteur au Ge(Li). L'activité du ^{137}Cs est obtenue à partir du pic de 662 keV (85,0 %) du ^{137m}Ba, et on apporte une correction tenant compte de la décroissance pour ramener l'activité à la valeur correspondant au jour du prélèvement.

$$(1)\quad A_{Cs} = \frac{\Sigma Cs}{0{,}85 \times Eff_{137}} \times \frac{1}{e^{-\lambda t}} \qquad (9)$$

où :

A_{Cs} = activité du ^{137}Cs au moment du prélèvement (d/s)

ΣCs = coups par seconde (c/s) du pic photoélectrique de 662 keV

Eff_{137} = rendement de comptage pour le ^{137}Cs à 662 keV pour la forme d'échantillon utilisée

λ = constante de désintégration pour le ^{137}Cs (années)

t = temps écoulé (années) entre le prélèvement et le comptage

Pour le floc de MPA :

$$A_{Cs} = \frac{\Sigma Cs}{0{,}85 \times Eff_{137}} \times \frac{1}{e^{-\lambda t}} \times \frac{1}{R} \qquad (10)$$

où :

R = récupération du Cs déterminée à partir du traceur ^{134}Cs

$$= \frac{\text{c/s observés à 605 keV } (^{134}Cs)}{\text{c/s théoriques à 605 keV } (^{134}Cs)}$$

(2) L'activité du ^{228}Th est déterminée à partir de son produit de filiation, le ^{212}Pb, qui a un pic gamma à 239 keV (43 %).

$$A_{Th} = \frac{\Sigma Th - Bkg}{0{,}43 \times Eff_{228}}$$

où :

A_{Th} = activité du ^{228}Th (d/s)

ΣTh = c/s dans le pic photoélectrique de 239 keV

Eff_{228} = rendement de comptage pour le ^{228}Th à 239 keV pour la forme d'échantillon utilisée

Bkg = rayonnement ambiant du détecteur (c/s) à 239 keV.

8. Correction pour le polonium 210

On ne peut pas prévoir les conditions d'équilibre entre le ^{210}Po et le ^{210}Pb pour de nombreux échantillons. Étant donné que les échantillons ne sont pas analysés immédiatement, il faut corriger les valeurs pour le ^{210}Po lorsque celui-ci n'est pas en équilibre avec le ^{210}Pb.

(i) Lorsque l'activité mesurée de ^{210}Po (A_{Po}) est inférieure à l'activité mesurée du ^{210}Pb (A_{Pb}), la valeur pour le ^{210}Po inclut l'activité du ^{210}Po engendré par le ^{210}Pb pendant le temps t. Le ^{210}Po s'est aussi désintégré pendant le temps (t). t = intervalle de temps (jours) entre le jour du prélèvement de l'échantillon et le jour du dépôt du polonium sur le disque d'argent.

$$A_{Po} \text{ corrigée} = [A_{Po} - (A_{Pb} \times (1-e^{-\lambda t}))]/e^{-\lambda t} \qquad (12)$$

où λ = constante de désintégration du ^{210}Po (jours)

(ii) Lorsque A_{Po} est supérieure à A_{Pb}, le ^{210}Po était présent en plus grande quantité que le ^{210}Pb et s'est désintégré pendant le temps t.

$$A_{Po} \text{ corrigée} = [(A_{Po} - A_{Pb})/e^{-\lambda t}] + A_{Pb} \qquad (13)$$

Note : Les échantillons de floc de fer renferment seulement une fraction de l'activité totale du ^{210}Pb mesurée en déterminant le rendement de la fraction de Pb séparée. Il faut multiplier la valeur de A_{Pb} utilisée dans les équations 12 et 13 par la fraction de Pb récupérée déterminée au moment du dépôt du polonium sur le disque d'argent. On obtient ainsi la quantité de ^{210}Pb dans l'échantillon de floc.

(iii) Incertitudes inexplicables

On détermine la quantité de polonium 210 en utilisant un traceur de Po qui tient compte de la récupération du Po dans l'analyse. La récupération à chaque étape n'est pas

déterminée. Dans les échantillons de floc de fer, le traceur de Po tient compte aussi de la récupération du Po dans l'opération de floculation au moment du prélèvement de l'échantillon. Lorsque $A_{Po} < A_{Pb}$, la quantité de ^{210}Po qui est engendrée par le ^{210}Pb entre le moment du prélèvement et le moment du dépôt sur disque doit aussi faire l'objet de cette correction. Il en résulte une valeur trop élevée pour le ^{210}Po.

9. Erreurs

Pour le comptage nucléaire, on détermine l'écart-type (σ) de n coups en calculant la racine carrée du nombre de coups ($\sqrt{n}$); la valeur du comptage est exprimée sous la forme $n \pm \sqrt{n}$ (1σ). De même, un taux de comptage de n/t, t désignant le temps de comptage en secondes, est exprimé sous la forme $n/t \pm \sqrt{n}/t$.

Les erreurs se transmettent dans les opérations mathématiques selon les conventions suivantes :

Soit deux ensembles de coups a et b ayant des erreurs $\sigma_a = \sqrt{a}$ et $\sigma_b = \sqrt{b}$

(i) Pour l'opération a + b, l'erreur (1σ) est :

$$\sigma_{a+b} = (\sigma_a^2 + \sigma_b^2)^{1/2} \qquad (14)$$

(ii) Pour l'opération a x b, l'erreur (1σ) est :

$$\sigma_{ab} = (\sigma_a^2 b^2 + \sigma_b^2 a^2)^{1/2} \qquad (15)$$

(iii) Pour l'opération a/b, l'erreur (1σ) est :

$$\sigma_{a/b} = \frac{a}{b}\left[\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2\right]^{1/2}$$

À l'aide de ces trois équations, on peut calculer les erreurs pour chaque isotope.

Exemple :

On a ajouté $2{,}67 \pm 0{,}17$ (1σ) Bq de ^{209}Po comme traceur à un échantillon de sédiment de 3,0015 g qu'on a analysé en vue de déterminer l'activité du ^{210}Po. Le spectre alpha a donné 9540 coups dans le pic du ^{209}Po et 3095 coups dans le pic du ^{210}Po. L'intervalle de temps entre le dépôt sur le disque d'argent et le comptage était de 15 jours.

D'après l'équation 7 :

$$A_{Po} = \frac{3095 \times 2{,}67}{9540} \times \frac{1}{e^{-15\lambda}}$$

où $\lambda = \dfrac{0{,}6931}{138{,}4}$

$A_{Po} = 9{,}34 \times 10^{-1}$ Bq. ou $3{,}11 \times 10^{-1}$ Bq/g.

L'erreur sur A_{Po} peut être déterminée en deux étapes.

(i) D'après l'équation 15 :

$$A_{Po} = \frac{8263,65 \pm [(\sqrt{3095} \times 2,67)^2 + (3095 \times 0,17)^2]^{1/2}}{9540 \pm 97,67} \times \frac{1}{e^{-15\lambda}}$$

$$= \frac{8263,65 \pm 546,72}{9540 \pm 97,67} \times \frac{1}{e^{-15\lambda}}$$

(ii) D'après l'équation 16 :

$$\sigma A_{Po} = \pm \frac{8263,65}{9540} \left[\left(\frac{546,72}{8263,65}\right)^2 + \left(\frac{97,67}{9540}\right)^2\right]^{1/2} \times \frac{1}{e^{-15\lambda}}$$

$$= \pm 6,25 \times 10^{-2} (1\sigma)$$

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier N. Vasudev, D. Fox et E. Slavicek de l'aide qu'ils ont apportée à la vérification de ces méthodes, ainsi que R. Hesselein pour ses nombreuses suggestions tout au long du travail. Merci à G. Brunskill pour son enthousiasme et l'encouragement qu'il a apporté pendant la préparation de cette publication. Je remercie également D. Schindler, R. Hecky, M. Capel, M. Turner, G. Linsey, P. Campbell, M. Stainton, K. Patalas et R. Hunt qui ont fait une revue critique du manuscrit.

Certaines des méthodes présentées dans le présent document ont été mises au point en vertu des contrats CR30D 3583 et CR33D 8855/AFI passés avec l'Énergie Atomique du Canada Ltée.

RÉFÉRENCES

BRINKHUST, R. O., K. E. CHUA et E. BATOOSINGH. 1969. Modifications in sampling procedures as applied to studies on the bacteria and tubified oligochaetes inhabiting aquatic sediments. J. Fish. Res. Board Can. 26 : 2581-2593.

BROECKER, W. S. 1965. An application of natural radon to problems in ocean circulation, p. 116-145. In Proceedings of Symp. of Diffusion in Oceans and Freshwaters, LDGO, Columbia Univ., New York, NY. 116-145.

FELDMAN, C. et T. C. RAINS. 1964. The collection and flame photometric determination of cesium. Anal. Chem. 36(2) : 405-409.

FIGGINS, P. E. 1961. The radiochemistry of polonium. NAS-NS 3037.

FLANNAGAN, J. F. 1970. Efficiencies of various grabs and corers in sampling freshwater venthos. J. Fish Res. Board Can. 27 : 1691-1700.

FLYNN, W.W. 1968. The determination of low levels of Polonium-210 in environmental materials. Anal. Chim. Acta. 43 : 221-227.

FRIEDLANDER, G., J. W. KENNEDY, E. S. MACIAS et J. M. MILLER. 1981. Nuclear and radiochemistry. 3rd ed. Wiley-Interscience, New York, NY.

GINDLER, J. E. 1962. The radiochemistry of uranium. NAS-NS 3050.

HESSLEIN, R. H., W. S. BROECKER et D. W. SCHINDLER. 1980. Fates of metal radiotracers added to a whole lake : sediment-water interactions. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37 : 378-386.

HESSLEIN, R. H. et E. SLAVICEK. 1984. Geochemical pathways and biological uptake of radium in small Canadian Shield lakes. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 40 : 459-468.

HESSLEIN, R. H., D. W. SCHINDLER, W. S. BROECKER et G. KIPPHUT. 1979. Fates of metal radiotracer additions in experimental enclosures and in a whole lake, p. 261-271 In Isotopes in lake studies, IAEA, Vienna, Austria.

LEDERER, C. M. et V. S. SHIRLEY [ed.]. 1978. Table of isotopes. 7th ed. J. Wiley and Sons, Inc., New York, NY.

MATHIEU, G. G. 1977. ^{222}Rn- ^{226}Ra technique of analysis. Ann. Tech. Rep. C00-2185-0, Lamont-Doherty Geol. Observ., Palisades, NY.

MOORE, W. S. 1976. Sampling ^{226}Ra in the deep ocean. Deep Sea Res. 23 : 647-651.

MOORE, W. et D. F. REID. 1973. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. J. Geophys. Res. 78(36) : 8880-8885.

NIELSON, J. M. 1960. The radiochemistry of iron. NAS-NS 3017.

QUAY, P. D., W. S. BROECKER, R. H. HESSLEIN, E. J. FEE et D. W. SCHINDLER. 1979. Whole-lake tritium spikes to measure horizontal and vertical mixing rates, p. 175-194. In Isotopes in lake studies, IAEA, Vienna, Austria.

RIEMAN, W. III et H. F. Walton [ed.]. 1970. Ion exchange in analytical chemistry. Pergamon Press, New York, NY.

ROBBINS, J. A. 1978. Geochemical and geophysical applications of radioactive lead, p. 285-393. In J. O. Nriagu [ed.] The biogeochemistry of lead in the environment, Part A. J. O. Nriagu [ed.]. Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam.

ROBBINS, J. A. et D. N. EDGINGTON. 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using ^{210}Pb and ^{137}Cs. Geochim. Cosmochim. Acta 39(3) : 285-304.

RUSHING, D. R., W. J. GARCIA et D. A. CLARK. 1963. The analysis of effluents and environmental samples from uranium mills and of biological samples for radium, polonium and uranium, p. 187-229. Proceedings of Radiological Health and Safety in Mining and Milling of Nuclear Materials, Vienna, Austria.

SARMIENTO, J. L., D. E. HAMMOND et W. S. BROECKER. 1976. The calculation of the statistical counting error for ^{222}Rn scintillation counting. Earth Planet. Sci. Lett. 32 : 351-356.

SILL, C. W. et C. P. WILLIS. 1977. Radiochemical determination of lead-210 in uranium ores and air dusts. Anal. Chem. 49(2) : 302-306.

SILL, C. W., K. W. PUPHAL et F. D. HINDMAN. 1974. Simultaneous determination of alpha emitting nuclides of radium through californium in soil. Anal. Chem. 46(12) : 1725.

SMITHSON, G. L., J. L. DALTON et G. L. MASON. 1978. Radiochemical procedures for determination of selected members of the uranium and thorium series. Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET) Report 78-22.